

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/05358 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/00. (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05847

(81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AM, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN.

(22) Internationales Anmeldedatum: 24. Juni 2000 (24.06.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität: 199 33 452.8 16. Juli 1999 (16.07.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): QUENZER, Almut [DE/DE]; Georg Büchner Str. 3, D-64347 Griesheim (DE).

(54) Title: ENCAPSULATED HAIR CONDITIONER CONTAINING FRAGRANCES OR ACTIVE SUBSTANCES AND PROVIDED IN GEL FORM

(54) Bezeichnung: VERKAPSELTE DUFT- ODER WIRKSTOFFE ENTHALTENDES HAARKONDITIONIERMITTEL IN GELFORM

(57) Abstract: The invention relates to a hair conditioner that can be rinsed out and which is provided in the form of a clear, transparent, translucent or opaque gel comprising a content of: (A) at least one gel-forming thickener selected among thickeners which impart a flow limitation to the composition; (B) transparent capsules with fragrances or active substances enclosed therein; (C) at least one hair care silicon compound which is dispersed in the aqueous phase, and; (D) water, whereby the type and quantity of the thickener are selected in such a manner that the composition comprises a flow limitation which is sufficient to prevent both the capsules from settling as well as a coalescence of the dispersed silicon phase. The inventive conditioner can be preferably used as an emulsifier-free rinse-off hair care product which smoothens wet and dry hair, improves the ability to comb the hair when wet and which imparts an intensified fragrance.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein ausspülbares Haarkonditioniermittel in Form eines klaren, durchsichtigen, durchscheinenden oder opaken Gels beschrieben mit einem Gehalt an (A) mindestens einem gelbildenden Verdicker, ausgewählt unter Verdickern, die der Zusammensetzung eine Fliessgrenze verleihen, (B) sichtbaren Kapseln mit darin eingeschlossenen Duft- oder Wirkstoffen, (C) mindestens einer haarpflegenden, in der wässrigen Phase dispergierten Silikonverbindung und (D) Wasser, wobei Art und Menge des Verdickers so gewählt sind, dass die Zusammensetzung eine Fliessgrenze aufweist, die ausreichend ist, um sowohl ein Absinken der Kapseln als auch eine Koaleszenz der dispergierten Silikonphase zu vermeiden. Das Mittel ist als vorzugsweise emulgatorfreie Rinse-Off Haarkur anwendbar, die das feuchte und trockene Haar glättet, die Nasskämmbarkeit verbessert und ein intensiviertes Dufterlebnis bewirkt.

WO 01/05358 A1

Beschreibung

Verkapselte Duft- oder Wirkstoffe enthaltendes Haarkonditioniermittel in Gelform

5 Gegenstand der Erfindung ist ein ausspülbares, gel-förmiges Haarkonditioniermittel mit einem Gehalt an haarpflegenden Silikonen sowie verkapselten Duft- oder Wirkstoffen.

10 Übliche, nach der Anwendung wieder auszuspülende haarkonditionierende Präparate, auch Rinses, Spülungen, oder Rinse-off Kuren genannt, sind in der Regel auf der Basis von wässrigen Emulsionen formuliert. Wesentliche Inhaltsstoffe sind kationaktive Substanzen wie z.B. kationische Tenside, hydrophobe Substanzen wie z.B. Fettalkohole und andere Ölkomponenten, Emulgatoren, sowie weitere spezifische Wirk- und Duftstoffe. Einen Überblick über den prinzipiellen Aufbau von Kurspülungen und Haarkuren 15 gibt Schrader, 'Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika', 2. Auflage, 1989, Seiten 728 bis 737. Hauptaufgaben der Konditioniermittel sind die Verbesserung der Frisierbarkeit, der Kämmbarkeit, des Glanzes und des Griffes des behandelten Haares. Aufgrund des Emulgator-20 gehaltes kann es in Einzelfällen, insbesondere bei sensibler Haut zu Reizungen der Kopfhaut kommen. Daher sind Produkte wünschenswert, die ohne Emulgatoren auskommen können, ohne dabei die für Haarkonditioniermittel erwartete Produktleistung wesentlich 25 zu beeinträchtigen. Bei der Wahl der Wirk- und Duftstoffe ist man auf solche beschränkt, die mit der übrigen Zusammensetzung kompatibel sind, die oxidations- und hydrolysestabil sind und die nicht allzu flüchtig 30

sind, es sei denn, sie werden in verkapselter Form eingesetzt. Bei der Verwendung von verkapselten Wirkstoffen ist es wünschenswert, daß diese sich nicht in der Formulierung absetzen und daß sie nach Möglichkeit 5 von außen sichtbar sind. Das setzt voraus, daß die Zusammensetzung klar, durchsichtig oder zumindest durchscheinend ist. Dies ist bei herkömmlichen, normalerweise milchig-weißen O/W-Haarkuremulsionen nicht der Fall.

10 Es bestand somit die Aufgabe, ein Mittel zur Verfügung zu stellen, welches die typischen; an ein Haarkonditioniermittel zu stellenden Anforderungen hinsichtlich Haarkonditionierung erfüllt, dabei im wesentlichen ohne Emulgatoren auskommen kann und in welchem auch inkompative, instabile oder flüchtige Wirk- und Duftstoffe 15 eingesetzt werden können. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Haarbehandlungsmittel mit einem besonderen Dufteffekt zur Verfügung zu stellen, wobei der Dufteffekt darin besteht, daß Duftstoffe erst bei Anwendung 20 des Mittels verstärkt freigesetzt werden. Gleichzeitig soll das Mittel in einer optisch ansprechenden Form vorliegen.

Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst wird 25 durch ein Gel der nachfolgend beschriebenen Zusammensetzung. Gegenstand der Erfindung ist ein Haarkonditioniermittel in Form eines klaren, durchsichtigen, durchscheinenden oder opaken Gels mit einem Gehalt an (A) mindestens einem gelbildenden Verdicker, ausgewählt 30 unter Verdickern, die der Zusammensetzung eine Fließgrenze verleihen, (B) Kapseln, vorzugsweise Mikrokapseln, mit darin eingeschlossenen Duft- oder Wirkstoffen,

(C) mindestens einem haarpflegenden, wasserunlöslichen, in der wäßrigen Phase dispergierten Silikonöl und

(D) Wasser,

wobei Art und Menge des Verdickers so gewählt sind, daß

5 die Zusammensetzung eine Fließgrenze aufweist, die ausreichend ist, um sowohl ein Absinken der Kapseln als auch eine Koaleszenz der dispergierten Silikonphase zu vermeiden. Das Mittel ist vorzugsweise im wesentlichen frei von Emulgatoren, d.h. es enthält entweder keine

10 Emulgatoren oder nur in einem so reduziertem Maße, daß selbst bei sensibler, empfindlicher Haut keine Reizung stattfindet und sich keine feine, milchig-trübe und damit undurchsichtige Emulsion bildet.

15 Das Mittel ist zumindest soweit durchsichtig oder durchscheinend, daß auch die im Inneren des Mittels enthaltenen Kapseln visuell erkennbar sind. Daher wird das Mittel vorteilhafterweise auch in eine optisch ansprechende Verpackung aus durchsichtigem oder durch-
20 scheinendem Material abgefüllt, durch welches die in der Zusammensetzung enthaltenen Kapseln visuell erkennbar sind.

Als Verdicker kommen insbesondere Polymere in Betracht,

25 die der Zusammensetzung ein plastisches oder pseudo-plastisches Verhalten verleihen. Das rheologische Fließ-verhalten des erfundungsgemäßen Gels ist durch die Existenz einer Fließgrenze charakterisiert, welche vorzugsweise mindestens 3 Pascal beträgt, gemessen mit

30 einem Haake-Rotationsviskosimeter RV 12, Meßsystem PKV-0.5 bei 30°C und bei einem linear steigenden Scherger-fälle von 0 bis 100 s^{-1} .

Es handelt sich um ein Haarkonditioniermittel, welches hinsichtlich Konditionierwirkung die typischen Anforderungen in bester Weise erfüllt. Das Haar ist nach der Behandlung sowohl im feuchten als auch im 5 trockenen Zustand merkbar glatter und die Nasskämmbarkeit ist merkbar verbessert. Das Mittel liegt in einer optisch ansprechenden, stabil dispergierten Form vor, was die Abpackung in einem transparenten Behälter, beispielsweise aus Glas oder durchsichtigem Kunststoff, 10 z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenterephthalat ermöglicht. Die Kapseln sind stabil dispergiert und setzen sich auch bei langer Lagerung nicht ab. Deshalb braucht das Mittel zur Redispergierung der Kapseln vor 15 der Anwendung nicht geschüttelt zu werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Gels liegt darin, daß sich, wenn die Kapseln Duftstoffe oder Parfümöl 20 enthalten, sich bei der Anwendung ein besonderer, intensivierter Dufteffekt ergibt. Da das Mittel vorteilhafterweise auch im wesentlichen frei von Emulgatoren formuliert werden kann, ist es auch besonders hautfreundlich.

Das Gel weist vorzugsweise eine nach Überschreiten der Fließgrenze meßbare Viskosität von 1.000 bis 100.000 25 mPa s, vorzugsweise von 5.000 bis 50.000 bei 25°C auf, gemessen mit einem Haake Rotationsviskosimeter Typ VT 501 bei einer Schergeschwindigkeit von 12,9 pro Sekunde. Das Gel ist dadurch gekennzeichnet, daß es eine Fließgrenze aufweist. Die Fließgrenze ist in 30 Abhängigkeit von Gewicht und Oberfläche der verwendeten Kapseln so gewählt, daß sie mindestens so groß ist wie der durch die Kapseln ausgeübte Druck. Hierdurch wird ein Absinken der Kapseln verhindert. Außerdem wird durch die Fließgrenze eine Koaleszenz der dispergierten

Silikonphase verhindert, welche ansonsten insbesondere bei der bevorzugten emulgatorfreien Ausführungsform auftreten kann.

5 Die Verdicker sind vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10, besonders bevorzugt von 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten. Die jeweilige optimale Konzentration wird in Abhängigkeit vom Verdickertyp und der Schwere der Kapseln gewählt. Geeignete Verdicker sind vernetzte 10 oder nicht vernetzte Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure. Von den Verdickern, die in dem erfindungsgemäßen Mittel enthalten sein können, sind Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 zu nennen, die beispielsweise von der Firma 15 BF Goodrich/USA unter der Handelsbezeichnung Carbopol® vertrieben werden. Als weitere Verdicker kann das erfindungsgemäße Mittel ein Acrylsäurehomopolymer mit einem Molekulargewicht von 4.000.000 enthalten, das beispielsweise von der Firma BF Goodrich unter der 20 Handelsbezeichnung Carbopol® 940 vertrieben wird. Weitere Verdicker sind beispielsweise die von der Firma BF Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® ETD 2001 oder von der Firma Protex/Frankreich unter dem Handelsnamen Modarez® V 600 PX vertriebene Acrylsäurehomopolymer; das von der Firma Hoechst/ Deutschland unter dem Handelsnamen Hostacerin® PN 73 vertriebene Polymer aus Acrylsäure und Acrylamid mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 und das von der Firma Alban 25 Muller, Montreuil/Frankreich unter dem Handelsnamen Amigel® vertriebene Sclerotium Gum. Besonders bevorzugt sind die Copolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, wie sie zum Beispiel unter dem Handelsnamen 30

Carbopol® 1342 oder Pemulen® TR1 der Firma GOODRICH, USA vertrieben werden. Weitere geeignete Verdicker sind Guar Gum, Xanthan Gum, Bentonite, Hectorite.

5 In einer vorteilhaften Ausführungsform können neben den genannten Verdickern, die der Zusammensetzung eine ausreichende Fließgrenze verleihen, zusätzlich auch solche Verdicker enthalten sein, die der Zusammensetzung in dem für Gele typischen Viskositätsbereich

10 10 keine ausreichende Fließgrenze verleihen. Derartige Verdicker sind insbesondere Cellulosen und Cellulose-derivate wie z.B. Carboxymethylcellulose, Cellulose-ether und Hydroxyalkylcellulosen, beispielsweise Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose.

15 15 Enthalten die Verdicker Säuregruppen, so sind die Säuregruppen vorzugsweise zumindest teilweise mit kosmetisch verträglichen Basen neutralisiert. Als Neutralisationsmittel können für kosmetische Zwecke

20 20 geeignete organische oder anorganische Basen verwendet werden. Beispiele für Basen sind Aminoalkohole wie z.B. Aminomethylpropanol (AMP), Triethanolamin oder Monoethanolamin und Ammoniak, NaOH und andere.

25 25 Die Silikonöle sind vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 25 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.% enthalten. Bei den Silikonölen kann es sich um flüchtige oder um nicht-flüchtige Silikone handeln. Nicht-flüchtige Silikone im Sinne

30 30 dieser Anmeldung sind Silikone mit keinem oder nur geringem Dampfdruck bei normalen Umgebungsbedingungen (1 Atmosphäre, 25 °C). Prinzipiell sind alle Silikonverbindungen geeignet, die haarkonditionierende Eigenschaften haben, wasserunlöslich sind und in wässrigen

Phasen dispergierbar sind. Die Silikonöle haben eine Viskosität von vorzugsweise 100 bis 100.000 mPa s, besonders bevorzugt von 200 bis 10.000 mPa s bei 25°C, gemessen mit einem Haake Rotationsviskosimeter Typ VT 501 bei einer Schergeschwindigkeit von 12,9 pro Sekunde.

Geeignete Silikonöle sind beispielsweise cyclische Polydimethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Cyclomethicone) wie z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan und Decamethylcyclopentasiloxan; lineare Polydimethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Dimethicone), Polydiethylsiloxane, phenylsubstituierte Siloxane (INCI-Bezeichnung: Phenyltrimethicone), Polymethylphenylsiloxane, hydroxysubstituierte Siloxane (INCI-Bezeichnung: Dimethiconol) und aminosubstituierte Siloxane (INCI-Bezeichnung: Amodimethicone) oder deren Gemische. Besonders bevorzugt sind bei Raumtemperatur flüssige Polydimethylsiloxane.

Kapseln im Sinne der Erfindung sind Feststoffpartikel jeglicher Art, welche in irgendeiner Form mit Duft- oder Wirkstoffen beladen sind. Die Wirkstoffe können dabei entweder im Innern der Feststoffpartikel eingeschlossen oder an der gegebenenfalls porösen Oberfläche der Partikel absorbiert sein. Derartige Systeme und deren Herstellung sind allgemein bekannt und beispielsweise beschrieben in Seife-Öle-Fette-Wachse, 115. Jg. (1989), Seite 94-98 oder in der EP 590 538 und der jeweils zitierten Literatur. Besonders bevorzugt sind Mikrokapseln. Typische Teilchendurchmesser sind 0,1 bis 5 mm. Besonders bevorzugt werden Kapseln, die gut mit bloßem Auge sichtbar sind, z.B. mit einem Durchmesser von 1 bis 3 mm. Bekannte, geeignete Kapselmaterialien sind natürliche Polymere wie Agar,

Agarose, Alginsäure bzw. Alginate, Gummi arabicum, Acacia Gum, Gelatine, Maltodextrin, Dextran, Cellulose Carboxymethylcellulose, Chitosan etc. aber auch synthetische Polymere wie z.B. Polyvinylmethylether/

5 Maleinsäureanhydrid Copolymere, Polyurethane etc. Geeignete Systeme sind im Handel erhältlich, beispielsweise Softspheres von Kobo aus Agar und Cellulose mit einem Durchmesser von 0,4 bis 5 mm, Microcapsules aus Gelatine und Gummi arabicum mit einem Durchmesser von

10 0,1 bis 1,1 mm oder Alginate Multispheres aus Kalium-alginat mit einem Durchmesser von ca. 2,9 mm von Hallcrest oder Chitosanpearls von Georges S. Daras S.A. aus Chitosan mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm.

15 Vorzugsweise liegt das erfindungsgemäße Mittel als Haarpflegemittel vor, welches während der Anwendung ein besonderes Dufterlebnis beim Anwender bewirkt. Zu diesem Zweck enthalten die Kapseln Parfümöl oder andere Duftstoffe. Diese Duftstoffe können die einzigen

20 in der Gesamtzusammensetzung enthaltenen Duftstoffe sein oder sie können zusätzlich zu bereits in der Grundmasse unverkapselt vorliegenden Duftstoffen enthalten sein, was dann bei der Anwendung zu einem veränderten oder verstärkten Dufterlebnis führt.

25 Typische Einsatzkonzentrationen sind 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.% für die Kapseln und 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.% für die Duft- und/oder Wirkstoffe. Geeignete Wirkstoffe sind z.B. Vitamine, Proteinhydrolylate, Antischuppenmittel, UV-

30 Absorber, Färbemittel etc., wobei die verkapselten Wirkstoffe vorzugsweise hydrophober Natur sind.

Das erfindungsgemäße Mittel wird bevorzugt in einem wässrigen oder in einem wässrig-alkoholischen Milieu

konfektioniert. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel Ethanol und Isopropanol enthalten sein. Der 5 Wassergehalt beträgt vorzugsweise von 40 bis 95, besonders bevorzugt von 60 bis 90 Gewichtsprozent. Der Alkoholgehalt beträgt vorzugsweise von 1 bis 30, besonders bevorzugt von 5 bis 20 Gewichtsprozent. Weitere, besonders bevorzugte wasserlösliche Lösungs- 10 bzw. Feuchthaltemittel sind mehrwertige Alkohole, insbesondere solche mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol oder Propylen-glykol in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 0,5 bis 5 Gew.%.

15 Das erfindungsgemäße Mittel kann zur Erzielung ausreichender Klarheit als Mikroemulsion vorliegen. Es ist aber auch möglich, die Klarheit dadurch herzustellen, daß die Brechungsindices von Silikonölphase und 20 wässriger Phase auf im wesentlichen gleiche Werte eingestellt werden. Die Einstellung kann beispielsweise durch Variation des Gehaltes an Glycerin erfolgen.

25 Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Mittel im wesentlichen frei von Emulgatoren. Hierdurch wird sichergestellt, daß sich keine feine, typischerweise milchig-weiße und damit undurchsichtige Emulsion bildet. Die Silikonphase liegt in Form von makroskopischen, mit bloßem Auge sichtbaren, dispergierten 30 Tröpfchen vor. Typische Teilchendurchmesser sind beispielsweise von 0,01 bis 1 mm. Die Stabilität dieser normalerweise ohne Emulgator instabilen flüssig/ flüssig-Dispersion ist vermutlich darauf zurückzu-

führen, daß die Fließgrenze des Gels eine Koaleszenz der Silikonöltröpfchen verhindert.

Das erfindungsgemäße Mittel kann darüber hinaus die für 5 Haarbehandlungsmittel üblichen Zusatzbestandteile enthalten, zum Beispiel Feuchthaltemittel; Konservierungsmittel, bakterizide und fungizide Wirkstoffe wie zum Beispiel 2,4,4-Trichlor-2-hydroxydiphenylether, Parabene oder Methylchlorisothiazolinon, in einer Menge 10 von 0,01 bis 1,0 Gewichtsprozent; Puffersubstanzen, wie beispielsweise Natriumcitrat oder Natriumphosphat, in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent; Anfärbestoffe, wie zum Beispiel Fluorescein Natriumsalz, in einer Menge von etwa 0,1 bis 1,0 Gewichtsprozent; 15 Pflegestoffe, wie zum Beispiel Pflanzen- und Kräuterextrakte, Protein- und Seidenhydrolysate, Lanolin-derivate, in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent; Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Radikalfänger, Antischuppenwirkstoffe, Fettalkohole, Glanzgeber, 20 Vitamine, Kämmbarkeitsverbesserer und rückfettende Agenzien in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Mittel kann in einem pH-Bereich von 2,0 bis 9,5 vorliegen. Besonders bevorzugt ist der 25 pH-Bereich zwischen 2,5 und 8,5. Liegt das erfindungsgemäße Mittel im sauren Bereich vor, so kann es organische oder anorganische Säuren enthalten wie beispielsweise Ameisensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Pyrrolidoncarbonsäure, 30 Zitronensäure, Milchsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Salzsäure Phosphorsäure u.a.. Wird als Gelbildner ein Polymer mit neutralisierten Säuregruppen eingesetzt, beispielsweise Polyacrylsäure (Carbomer), so liegt der

pH-Wert vorzugsweise bei 6 bis 8, besonders bevorzugt bei 6,5 bis 7,5.

Das erfindungsgemäße Mittel wird angewendet, indem eine 5 für den gewünschten Konditioniereffekt ausreichende Menge in oder auf dem trockenen Haar oder nach der Haarwäsche in oder auf dem feuchten, handtuchgetrockneten Haar verteilt wird. Hierbei werden die Kapseln zerstört und die in den Kapseln enthaltenen Duft- 10 und/oder Wirkstoffe freigesetzt. Die anzuwendende Menge hängt von der Haarfülle ab und beträgt typischerweise 1 bis 25 g. Nach einer ausreichenden Einwirkzeit von beispielsweise 1 bis 15 Minuten wird das Haar ausgespült. Anschließend wird das Haar gegebenenfalls durchgekämmt 15 oder zur Frisur geformt und getrocknet.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

20

Beispiel 1: Emulgatorfreie Rinse-off Kur auf Gelbasis

| | |
|------------|---|
| 3,00 g | Silikonöl AK 500 (Dimethicone) |
| 1,00 g | Kapseln aus Agar und Alginsäure mit Gehalt an 25 Parfümöl, Durchmesser 2,5 mm |
| 0,50 g | Panthenol |
| 0,50 g | Glycerin, 86 %ig |
| 0,15 g | Polyacrylsäure (Carbomer) |
| 0,038 g | Aminomethylpropanol |
| 30 11,00 g | Ethanol |
| ad 100 g | Wasser |

Das Mittel liegt als Gel vor, welches in einer durchsichtigen Kunststofftube verpackt ist. Die Kapseln und das Silikonöl sind emulgatorfrei stabil dispergiert und setzen sich auch bei längeren Standzeiten (mehrere 5 Monate) nicht ab. Das Mittel lässt sich sehr gut in das Haar einarbeiten. Das behandelte Haar ist sowohl im feuchten als auch im trockenen Zustand merkbar glatter und lässt sich vor allem im feuchten Zustand besser kämmen.

10

Alternative Rezepturen sind:

Beispiel 2 Emulgatorfreie Rinse-off Kur auf Gelbasis

15 2,00 g Silikonöl AK 500 (Dimethicone)
1,00 g Kapseln aus Agar und Alginsäure mit Gehalt an Bisabolol, Durchmesser 2,5 mm
0,50 g Panthenol
1,50 g Glycerin, 86 %ig
20 0,15 g Polyacrylsäure (Carbomer)
0,038 g Aminomethylpropanol
11,00 g Ethanol
q.s. Parfümöl, Farbstoff
ad 100 g Wasser

25

Beispiel 3: Emulgatorfreie Rinse-off Kur auf Gelbasis

30 1,50 g Silikonfluid NM 201-2000K, Hüls
(Dimethiconol)
3,00 g Kapseln aus Agar und Cellulose mit Gehalt an Parfümöl, Durchmesser 1,5 mm
2,00 g Sorbitol
0,20 g Polyacrylsäure (Carbomer)

0,07 g Aminomethylpropanol
15,00 g Ethanol
ad 100 g Wasser

5

Beispiel 4: Emulgatorfreie Rinse-off Kur auf Gelbasis

5,00 g Silikonöl Abil OSW 13, Goldschmidt (Gemisch
aus Cyclomethicone, Dimethiconol und
10 Dimethicone)
3,00 g Kapseln aus Chitosan mit Avocadoöl,
Durchmesser 1-2 mm
1,50 g Glycerin, 86 %ig
0,15 g Polyacrylsäure (Carbomer)
15 0,04 g Aminomethylpropanol
15,00 g Ethanol
ad 100 g Wasser

Patentansprüche

1. Ausspülbares Haarkonditioniermittel in Form eines klaren, durchsichtigen, durchscheinenden oder opaken Gels mit einem Gehalt an
 - (A) mindestens einem gelbildenden Verdicker, ausgewählt unter Verdickern, die der Zusammensetzung eine Fließgrenze verleihen,
 - (B) Kapseln mit darin eingeschlossenen Duft- oder Wirkstoffen,
 - (C) mindestens einem haarpflegenden, wasserunlöslichen, in der wässrigen Phase dispergierten Silikonöl und
 - (D) Wasser,15 wobei Art und Menge des Verdickers so gewählt sind, daß die Zusammensetzung eine Fließgrenze aufweist, die ausreichend ist, um sowohl ein Absinken der Kapseln als auch eine Koaleszenz der dispergierten Silikonphase zu vermeiden.
- 20 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdicker ausgewählt sind aus vernetzter oder unvernetzter Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure und in einer Konzentration von 0,05 bis 10 Gew.% enthalten sind.
- 25 3. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikonöl ausgewählt ist aus cyclischen oder linearen Polydimethyl-30 siloxanen, phenylsubstituierten Siloxanen, hydroxy-substituierten Siloxanen und aminosubstituierten Siloxanen oder deren Gemischen und in einer Konzentration von 0,1 bis 25 Gew.% enthalten ist.

4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 30 Gew.% mindestens eines einwertigen C1- bis C4-Alkohols enthält.
5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 10 Gew.% mindestens eines mehrwertigen Alkohols enthält.
- 10 6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine nach Über- schreiten der Fließgrenze meßbare Viskosität von 1.000 bis 100.000 mPa s bei 25°C aufweist.
- 15 7. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen frei von Emulgatoren ist.
8. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als klare Mikroemulsion vorliegt oder daß Silikonphase und wäßrige Phase einen im wesentlichen gleichen Brechungsindex aufweisen.
- 20 9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer durchsichtigen oder durchscheinenden Verpackung vorliegt, durch die die Kapseln von außen visuell wahrnehmbar sind.

10. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

(a) ein Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche unter Aufbrechen der Kapseln und Freisetzung der darin enthaltenen Duft- und/oder Wirkstoffe auf das Haar aufgebracht wird,
5
(b) das Mittel einwirken gelassen wird und
(c) das Haar ausgespült wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/05847A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/00 A61K7/46 A61K7/06 A61K7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | <p>WO 95 16432 A (PROCTER & GAMBLE) 22 June 1995 (1995-06-22) abstract page 2, paragraph 4 -page 3, paragraph 1 page 11, paragraph 3 -page 14, paragraph 3 page 30, paragraph 1 - paragraph 2 page 34, paragraph 3 - paragraph 6 page 37, paragraph 4 -page 38, paragraph 2 page 41, paragraph 1 page 44, paragraph 4 examples claim 1</p> <p>---</p> <p>-/-</p> | 1,3,10 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report -

3 November 2000

10/11/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cielen, E

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | |
|-----------------|----------------|
| Internatc | Application No |
| PCT/EP 00/05847 | |

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 0 392 426 A (DOW CORNING) 17 October 1990 (1990-10-17) abstract page 2, line 42 -page 3, line 53 page 4, line 46 - line 56 page 5, line 1 - line 44 page 6, line 29 - line 30 page 7, line 18 - line 22 examples I,Q,T claims --- | 1-3,7,8 |
| X | EP 0 590 538 A (CURTIS HELENE IND INC) 6 April 1994 (1994-04-06) cited in the application abstract page 2, line 6 - line 15 page 3, line 1 - line 14 page 4, line 14 - line 24 page 4, line 44 - line 50 page 5, line 20 - line 25 page 8, line 43 - line 55 page 9, line 11 - line 34 examples 1-3 page 11, line 19 - line 20 claims 1,2,8,8,11,14-17 --- | 1-3,6,8 |
| Y | EP 0 900 598 A (GOLDWELL GMBH) 10 March 1999 (1999-03-10) abstract page 2, line 41 -page 3, line 26 example 1 claims --- | 1,9 |
| A | EP 0 900 558 A (GOLDWELL GMBH) 10 March 1999 (1999-03-10) abstract page 2, line 7 -page 3, line 9 examples 1,3 claims --- | 1-3,5,6, 8-10 |
| A | EP 0 412 865 A (OREAL) 13 February 1991 (1991-02-13) abstract page 2, line 21 - line 52 page 3, line 54 -page 4, line 3 examples 2,8 --- | 1-6,8-10 |
| A | | 1,2,8 |
| | | -/- |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatlonal Application No
PCT/EP 00/05847

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | US 5 637 291 A (BARA ISABELLE ET AL) 10 June 1997 (1997-06-10) abstract column 3, line 10 - line 20 column 3, line 46 -column 4, line 16 column 4, line 39 - line 46 column 5, line 12 - line 19 example 6 ---- | 1-3,5,7 |
| E | WO 00 40211 A (SAKO TAKASHI ;PROCTER & GAMBLE (US)) 13 July 2000 (2000-07-13) abstract page 2, line 1 - line 5 page 2, line 26 - line 32 page 3, line 21 - line 23 page 4, line 13 -page 5, line 34 page 7, line 29 -page 8, line 5 page 10, line 2 - line 17 page 11, line 4 -page 12, line 18 page 15, line 33 -page 16, line 9 page 19, line 22 - line 29 page 36, line 13 - line 15 examples 1-5 page 56, line 10 - line 17 claims 1,2 ---- | 1-3,5-8 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|------------------------------|
| International Application No |
| PCT/EP 00/05847 |

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|---|------------------|---|--|--|
| WO 9516432 | A | 22-06-1995 | NONE | | |
| EP 0392426 | A | 17-10-1990 | US 5035890 A AU 628511 B AU 5299790 A CA 2012892 A DE 69024518 D DE 69024518 T JP 2702587 B JP 3034909 A | | 30-07-1991 17-09-1992 11-10-1990 10-10-1990 15-02-1996 05-06-1996 21-01-1998 14-02-1991 |
| EP 0590538 | A | 06-04-1994 | US 6048520 A AU 668991 B AU 4861493 A CA 2106717 A DE 69306215 D DE 69306215 T DK 590538 T ES 2094441 T JP 6192049 A NO 933372 A NZ 248757 A | | 11-04-2000 23-05-1996 31-03-1994 25-03-1994 09-01-1997 30-04-1997 05-05-1997 16-01-1997 12-07-1994 25-03-1994 26-08-1994 |
| EP 0900598 | A | 10-03-1999 | DE 19738245 A | | 04-03-1999 |
| EP 0900558 | A | 10-03-1999 | DE 19738247 A | | 04-03-1999 |
| EP 0412865 | A | 13-02-1991 | FR 2649608 A AT 95050 T AU 631439 B AU 5884590 A CA 2020918 A DE 69003631 D DE 69003631 T ES 2060104 T JP 3048604 A US 5674504 A | | 18-01-1991 15-10-1993 26-11-1992 17-01-1991 13-01-1991 04-11-1993 27-01-1994 16-11-1994 01-03-1991 07-10-1997 |
| US 5637291 | A | 10-06-1997 | FR 2722116 A AT 139687 T BR 9502226 A CA 2153454 A CN 1145217 A DE 69500012 D DE 69500012 T EP 0692237 A ES 2091696 T HU 72618 A, B JP 2962664 B JP 8040825 A PL 309562 A RU 2130767 C | | 12-01-1996 15-07-1996 28-05-1996 12-01-1996 19-03-1997 01-08-1996 31-10-1996 17-01-1996 01-11-1996 28-05-1996 12-10-1999 13-02-1996 22-01-1996 27-05-1999 |
| WO 0040211 | A | 13-07-2000 | AU 2100599 A | | 24-07-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio: s Aktenzeichen
PCT/EP 00/05847

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/00 A61K7/46 A61K7/06 A61K7/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 95 16432 A (PROCTER & GAMBLE) 22. Juni 1995 (1995-06-22) Zusammenfassung Seite 2, Absatz 4 -Seite 3, Absatz 1 Seite 11, Absatz 3 -Seite 14, Absatz 3 Seite 30, Absatz 1 - Absatz 2 Seite 34, Absatz 3 - Absatz 6 Seite 37, Absatz 4 -Seite 38, Absatz 2 Seite 41, Absatz 1 Seite 44, Absatz 4 Beispiele Anspruch 1 ---- -/-/ | 1,3,10 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitlänghaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. November 2000

10/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cielen, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 00/05847

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | EP 0 392 426 A (DOW CORNING) 17. Oktober 1990 (1990-10-17) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 42 -Seite 3, Zeile 53 Seite 4, Zeile 46 - Zeile 56 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 44 Seite 6, Zeile 29 - Zeile 30 Seite 7, Zeile 18 - Zeile 22 Beispiele I,Q,T Ansprüche --- | 1-3,7,8 |
| X | EP 0 590 538 A (CURTIS HELENE IND INC) 6. April 1994 (1994-04-06) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 2, Zeile 6 - Zeile 15 Seite 3, Zeile 1 - Zeile 14 Seite 4, Zeile 14 - Zeile 24 Seite 4, Zeile 44 - Zeile 50 Seite 5, Zeile 20 - Zeile 25 Seite 8, Zeile 43 - Zeile 55 Seite 9, Zeile 11 - Zeile 34 Beispiele 1-3 Seite 11, Zeile 19 - Zeile 20 Ansprüche 1,2,8,8,11,14-17 --- | 1-3,6,8 |
| Y | EP 0 900 598 A (GOLDWELL GMBH) 10. März 1999 (1999-03-10) Zusammenfassung | 1,9 |
| A | Seite 2, Zeile 41 -Seite 3, Zeile 26 Beispiel 1 Ansprüche --- | 1-3,5,6, 8-10 |
| A | EP 0 900 558 A (GOLDWELL GMBH) 10. März 1999 (1999-03-10) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 7 -Seite 3, Zeile 9 Beispiele 1,3 Ansprüche --- | 1-6,8-10 |
| A | EP 0 412 865 A (OREAL) 13. Februar 1991 (1991-02-13) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 21 - Zeile 52 Seite 3, Zeile 54 -Seite 4, Zeile 3 Beispiele 2,8 --- | 1,2,8 |
| | | -/- |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

| | |
|-----------------|------------------|
| Internat | les Aktenzeichen |
| PCT/EP 00/05847 | |

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US 5 637 291 A (BARA ISABELLE ET AL) 10. Juni 1997 (1997-06-10) Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 20 Spalte 3, Zeile 46 - Spalte 4, Zeile 16 Spalte 4, Zeile 39 - Zeile 46 Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 19 Beispiel 6 --- | 1-3,5,7 |
| E | WO 00 40211 A (SAKO TAKASHI ;PROCTER & GAMBLE (US)) 13. Juli 2000 (2000-07-13) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5 Seite 2, Zeile 26 - Zeile 32 Seite 3, Zeile 21 - Zeile 23 Seite 4, Zeile 13 -Seite 5, Zeile 34 Seite 7, Zeile 29 -Seite 8, Zeile 5 Seite 10, Zeile 2 - Zeile 17 Seite 11, Zeile 4 -Seite 12, Zeile 18 Seite 15, Zeile 33 -Seite 16, Zeile 9 Seite 19, Zeile 22 - Zeile 29 Seite 36, Zeile 13 - Zeile 15 Beispiele 1-5 Seite 56, Zeile 10 - Zeile 17 Ansprüche 1,2 ----- | 1-3,5-8 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatc: s Aktenzeichen

PCT/EP 00/05847

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--|-------------------------------|
| WO 9516432 | A | 22-06-1995 | KEINE | | |
| EP 0392426 | A | 17-10-1990 | US 5035890 A | | 30-07-1991 |
| | | | AU 628511 B | | 17-09-1992 |
| | | | AU 5299790 A | | 11-10-1990 |
| | | | CA 2012892 A | | 10-10-1990 |
| | | | DE 69024518 D | | 15-02-1996 |
| | | | DE 69024518 T | | 05-06-1996 |
| | | | JP 2702587 B | | 21-01-1998 |
| | | | JP 3034909 A | | 14-02-1991 |
| EP 0590538 | A | 06-04-1994 | US 6048520 A | | 11-04-2000 |
| | | | AU 668991 B | | 23-05-1996 |
| | | | AU 4861493 A | | 31-03-1994 |
| | | | CA 2106717 A | | 25-03-1994 |
| | | | DE 69306215 D | | 09-01-1997 |
| | | | DE 69306215 T | | 30-04-1997 |
| | | | DK 590538 T | | 05-05-1997 |
| | | | ES 2094441 T | | 16-01-1997 |
| | | | JP 6192049 A | | 12-07-1994 |
| | | | NO 933372 A | | 25-03-1994 |
| | | | NZ 248757 A | | 26-08-1994 |
| EP 0900598 | A | 10-03-1999 | DE 19738245 A | | 04-03-1999 |
| EP 0900558 | A | 10-03-1999 | DE 19738247 A | | 04-03-1999 |
| EP 0412865 | A | 13-02-1991 | FR 2649608 A | | 18-01-1991 |
| | | | AT 95050 T | | 15-10-1993 |
| | | | AU 631439 B | | 26-11-1992 |
| | | | AU 5884590 A | | 17-01-1991 |
| | | | CA 2020918 A | | 13-01-1991 |
| | | | DE 69003631 D | | 04-11-1993 |
| | | | DE 69003631 T | | 27-01-1994 |
| | | | ES 2060104 T | | 16-11-1994 |
| | | | JP 3048604 A | | 01-03-1991 |
| | | | US 5674504 A | | 07-10-1997 |
| US 5637291 | A | 10-06-1997 | FR 2722116 A | | 12-01-1996 |
| | | | AT 139687 T | | 15-07-1996 |
| | | | BR 9502226 A | | 28-05-1996 |
| | | | CA 2153454 A | | 12-01-1996 |
| | | | CN 1145217 A | | 19-03-1997 |
| | | | DE 69500012 D | | 01-08-1996 |
| | | | DE 69500012 T | | 31-10-1996 |
| | | | EP 0692237 A | | 17-01-1996 |
| | | | ES 2091696 T | | 01-11-1996 |
| | | | HU 72618 A, B | | 28-05-1996 |
| | | | JP 2962664 B | | 12-10-1999 |
| | | | JP 8040825 A | | 13-02-1996 |
| | | | PL 309562 A | | 22-01-1996 |
| | | | RU 2130767 C | | 27-05-1999 |
| WO 0040211 | A | 13-07-2000 | AU 2100599 A | | 24-07-2000 |